

## SZEMLE

### Huminsavak előállítása emberi bélsárból

A mezőgazdasági irodalomban különböző szempontokból több humuszkutató foglalkozott az istállótrágyában levő huminsavakkal. Többben, így Scheffer, Siegel, Maiwald, Springer, Laatsch, Sauerland, Welte stb. rámutattak arra, hogy a friss istállótrágyában jelenlevő huminsavak részben nyilvánvalóan az állatok bélsárából származnak és az állatok béltraktusában keletkeztek. Azonban sem a mezőgazdasági, sem az orvosi irodalomban nem találkoztunk ezeknek az ún. fécesz-huminsavaknak részletesebb vizsgálatával, bár élettani szerepük több figyelmet érdemelne.

Az emésztés folyamán a béltraktusban huminsavak keletkeznek, amelyek a vastagbél élettani folyamataiban — kationcserélő tulajdonságuk és kolloidális vízmegkötőképességüknél fogva — valószínűleg fontos szerepet játszanak. Erre utalhat az a tény is, hogy az emberi szervezetből távozó Ca 11/12 részét a vastagbél választja ki, amely reakciómechanizmusban a huminsavak is részt vehetnek.

E folyamatok felderítésére még számottevő kutatómunkára van szükség. Első lépésként szükségesnek tartottam az emberi bélsárban kimutatni a huminsavak jelenlétét. Kísérleteim sikerrel jártak: a fécesz szárazanyagára számítva annak mintegy 20%-át kitevő mennyiségben fécesz-huminsavat állítottam elő.

Eddig, ilyen jellegű vizsgálatokat csak állati bélsárral végeztek. Állati bélsárból valóban többen kimutattak kvalitatíve egy acetilbromidban nem oldódó, huminsav jellegű vegyületet. Az első mennyiségi meghatározást Siegel [7] végezte friss marha-trágyából, szerves anyagra számítva kb. 20%-os kitermeléssel, részletes adatokat azonban az így készített fécesz-huminsavakról csak 12 évvel később, 1952-ben találunk az irodalomban [4].

Emberi bélsárral ilyen szempontból senki sem foglalkozott. Az általam előállított fécesz-huminsav vízben, alkoholban, acetilbromidban oldhatatlan vörösesbarna amorf por. Híg alkáliákban vörösbarna színnel jól oldódik.

Az állati és emberi ürülékben minden valószínűség szerint a polimerizáció alacsonyabb fokain álló huminsavak is jelen vannak, melyek alkoholban és acetilbromidban oldódnak. Kísér-

leti munkámban valóban tapasztaltam, hogy különösen az első savas lecsapásokkor, sok a vizes kimosással eltávozó anyag. Céлом azonban nem a fécesz összes huminsav jellegű anyagának tanulmányozása volt, hanem első lépésként egy meglehetősen egységes és irodalmi adatok alapján azonosítható preparátummal kívántam bebizonyítani a huminsavak jelenlétét az emberi ürülékben, vagyis a béltraktusban a huminsavak képződését.

Több szerző leírta, hogy az állati ürülékben acetilbromidban oldhatatlan jellegű anyagok vannak jelen. Meglepő azonban az, hogy az emberi féceszből ilyen nagy mennyiségben előállítható ez az acetilbromidban és alkoholban oldhatatlan vegyület.

Képződési folyamata a béltraktusban ismeretlen.

Huminsavak többféle kiindulási anyagból keletkezhetnek, így ligninből, szénhidrátokból, fehérjékből.

A béltraktusban lejátszódó huminsav képződési folyamat lehetőségeit vizsgálva az irodalomban olyan feltételezésekkel találkozunk, hogy a huminsavak elsősorban a táplálékkal felvett ligninből, cellulózéból, továbbá szénhidrátok és fehérjék bomlástermékeiből keletkezhetnek. A kísérleti adatok ezen a téren még teljesen hiányoznak. Az a tény, hogy fécesz éhezéskor, tehát táplálékfelvétel nélkül is van, azt bizonyítja, hogy a béltraktusban a huminsavképződés a felvett tápláléktól függetlenül is létrejöhet.

Az emberi fécesz-huminsav elemi összetételeit vizsgálva, feltűnő a magas nitrogéntartalom. Ezen nagy nitrogéntartalmú huminsavakat dús aminosav-tartalmú táptalajon elsősorban *Actinomyces* [6], továbbá *Aspergillus niger* törzsekkel nyertek. Összehasonlításként az emberi fécesz-huminsav elemi analízise mellett az 1. táblázatban a barnaszén-, tőzeg- [9] és komposzt-huminsav [4] adatait is feltüntettem, továbbá Nehring és Schiemann [4] vizsgálatait a marhafécesz-huminsav összetételére vonatkozóan. A szarvasmarha bélsárából nyert huminsav nagyobb karbonium tartalma talán a növényevőknél feltételezhető lignin-komponens eredetére utal.

A közölt adatok 105°-on súlyállandóságig száritott készítményekre vonatkoznak. A vizsgált anyagok víz- és hamutartalmát a 2. táblázat tartalmazza.

A fécesz-huminsav gyors képződése miatt mintegy átmenetet képez a huminsavképződés előfokán álló fulvosavak és a talaj- vagy tőzeg-huminsavak között. Erre utal az a körülmény, hogy karboneum tartalma a két anyagból nyert érték közé esik (a fulvosav 55%-nál kevesebb C-t tartalmaz) [2,5]. Hasonló következtetés vonható le a Nehring és Schiemann módszerével [4] felvett fényabszorpciós, ún. „tipikus színgörbéről” is. A görbét úgy kapjuk, hogy az extinkciós értéket logaritmusát a hullámhossz függvényében ábrázoljuk. Így ábrázolva a talajhuminsavak egyenest adnak, míg a fécesz-huminsavak színgörbéje a 600 mμ-os sugaraknál erősen behajlik. Ezt a jelenséget mind az emberi, mind az állati fécesz-huminsavnál tapasztalhatjuk. Az 1. ábrán 50 mg, 100 ml n/100 NaOH-ban oldott emberi fécesz-huminsav oldás után 24 órával mért értékeit tüntettem fel.

A fécesz-huminsavaknál is megtaláljuk a huminsavakra jellemző kolloidális vízmegkötő-képességet. A fécesz állagának megfelelően 75—90% vizet tartalmaz, amely kolloidálisan kötött és ezért vízfürdőn 100°-on 32—36 óra alatt szárad be. Ezt a tulajdonságot, mint már a bevezetőben is utaltam rá, a huminsavak okozhatják. A huminsav micella-szerkezetű. Barnaszénben, Agde, Schürenberg és Jodl [1] vizs-

gálata szerint 3—5 pár huminsav molekula kapcsolódik egymáshoz 7-, illetve 12,5/25, Å méretű kristallitá. Ezek a huminsav molekulák vagy micellák természetes állapotukban hidrogél jellegűek. A diszperz fázist alkotó víz egy részét lioszorpciós van der Waals erők kötik a huminsav maghoz. A lioszféra ilyen elrendeződését a huminsav molekula karboxil-csoportjai biztosítják. Ezt a kolloidális rendszert nagy hő és nyomás (autokláv) alkalmazásával [8] vagy kifagyasztással irreverzibilissé tehetjük. Kísérleteim során a fécesz feldolgozásánál az utóbbi módot választottam.

### Kísérleti rész

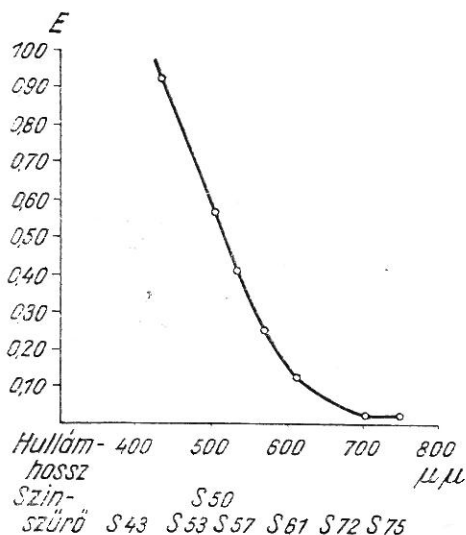
#### A fécesz előkészítése

A vizsgálandó bemért féceszt jól záró üvegedénybe (patentüvegbe) tesszük és hűtőszekrénybe helyezve mintegy félnapig mínusz 8—12° hőmérsékleten tartjuk. Az így kifagyasztott anyagot, miután lassan szobahőmérsékletre melegedett, üvegpálcával jól összekeverjük. Könnyen homogenizálható, mert kolloidális vízmegkötő-képességét a kifagyasztás következtében elvesztette. Keverés után az anyagot vízfürdőn 100°-on bepároljuk. Ez a folyamat most már 3—4 órát vesz igénybe. A száraz fécesz ezután dörzsöcsésében porítható és por alakban raktározható.

#### A fécesz-huminsav meghatározása

A nyers fécesz-huminsav gravimetriásan meghatározható.

200 ml-es lombikba 2,5 g légszáraz porított féceszt 100 ml 1%-os nátronlúggal, visszafolyó hűtő alatt öt órán át forralunk. A barna színű oldatot ezután jénai G<sub>3</sub>-as vagy G<sub>4</sub>-es üvegszűrőn — amelyre előzőleg üvegyapottal rétegeztünk — leszívjuk. A visszamaradt anyagot az üvegyapottal együtt 100 ml 1%-os NaOH-dal a fenti módon további három óráig hevítjük. Ezt az oldatot is szűrjük, a szűrőn maradtakat itt is három órán át 50 ml 1%-os NaOH oldattal az előbb leírt módon kezeljük. Újabb szűrési művelet után egyesítjük a szűrleteket és 25 ml tömény (1,19 fs.) sósavval lecsapjuk a fécesz-huminsavakat, melyek könnyű, lebegő csapadék alakjában válnak ki az oldatból. Fél napi üleptés után a csapadékrész dekantálható, vagy a tiszta, barnás színű folyadékrész óvatosan leszívható. A különválasztott csapadékot ezután előre leírt centrifugacsőben erősen centrifugáljuk, míg a felső folyadékréteg kristálytisztaságig könnyen leönthető lesz. A csapadékhhoz n/1 sósavból 3 ml-t töltünk, üvegapillárisal felkeverjük és ismét centrifugáljuk. Ezt a műveletet háromszor megismételve a folyadékrész majdnem színtelen lesz. A dekantált csapadékot ekkor szárítószekrénybe helyezzük és 50°-on súlyállandóságig szárítjuk.



1. ábra

50 mg emberi fécesz-huminsav 100 ml n/100 NaOH-ban oldva 24 óra múlva mért extinkciós értékei

1. táblázat  
Különböző eredetű huminsavak elemi összetétele

A huminsav eredete	C <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	H <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	N <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	S <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	O <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
Barnaszén (Gualdo Cattaneo) [9]	63,00	4,09	2,56	1,84	28,89
Tőzeg (Torre de Lago) [9] ..	58,66	4,42	2,56	4,96	29,40
Marhafécesz [4] .....	61,20		3,71	0,82	
Emberi fécesz hidegen extrahálva .....	55,52	5,86	8,85	0,78	28,99
Emberi fécesz melegen extrahálva .....	56,71	6,95	8,86	0,94	26,54

Ez a meghatározás elég nagy hibahatárokkal csak durva tájékoztatást ad a féceszben levő huminsavak mennyiségéről. Az alacsonyabb mol. súlyú könnyen peptizálódó fécesz-huminsavak a kimosásnál kioldódnak, viszont más hígban oldódó és n/l savval lecsapható anyagok a csapadékban maradhatnak. Tájékoztató vizsgálatok céljaira mégis megfelelő eredményt ad a fenti módszer.

*Tisztított fécesz-huminsav előállítása*

1. *Előkezelés forró alkohollal.* — 50 g szárított féceszt 300 ml 96%-os etanollal visszafolyó hűtő alatt 2 órán át vízfürdőn forralunk. Lohulás és ülepedés után üveggyapottal vékonyan fedett G<sub>3</sub>-as vagy G<sub>4</sub>-es üvegszűrőn szűrjük az oldatot, ügyelve arra, hogy az oldatlan rész csak az alkoholos oldat átszűrése után kerüljön a szűrőre. A szűrőn maradt részt kevés alkohollal utánmosva levegő átszívással szárítjuk. Az anyagot ezután üveggyapottal együtt kiemeljük és 500 ml 1%-os NaOH-dal 2 órán át vízfürdőn forralva huminsav tartalmát oldatba visszük. Ülepedés után az oldatot üveggyapotos szűrőn szívatjuk át. A szüredéket az üveggyapottal együtt kiemeljük és a lombikba visszavéve még kétszer 500—500 ml 1%-os nátronlúggal megismételjük a műveletet. Az egyesített, kb. 1500 ml térfogatú barna színű oldatból ezután 150 ml tömény sósavval lecsapjuk a huminsavakat. Az oldatot éjszakára félretesszük, a kivált nyers huminsavat másnap jénai G<sub>4</sub>-es szűrőn leszűrjük, desztillált vízzel kimossuk, alaposan leszívatjuk. Ezt a csapadékot 1%-os NaOH-dal az üveg-szűrőről leoldjuk és tömény sósavval 5—6-szor átcsapva szennyeződéseitől megtisztítjuk.

Az általam előállított nyers fécesz-huminsav mennyisége (50 g száraz kiindulási anyagból) 10,15 g, a tisztított készítményé 7,2 g volt.

Egyéb adatok az 1. táblázatban vannak feltüntetve.

2. *Előkezelés sósavval, lúgos extrakció hidegen.* 50 g szárított féceszt 300 ml 2%-os vizes sósavas oldattal 24 órán át állni hagyunk. A sósavas oldat elöntése és az ezt követő szűrés után 300 ml 1%-os NaOH oldatot adunk hozzá, jól elkeverjük és újabb 24 órán át állni hagyjuk. Az anyagot üveggyapotos üvegszűrőn szűrve, e kivonási műveletet ugyanígy ötször megismételjük. Az egyesített szűrletekből 150 ml tömény sósavval lecsapjuk a huminsavakat. A készítmény tisztítása 0,5%-os nátronlúgos oldással és sósavas lecsapással történik, 6—7-szeres átcsapással. Ezzel az eljárással közelítőleg 10%-os kitermelést sikerült elérnem. Részletes adatok szintén az 1. táblázatban vannak. A két készítményt különböző eredetű emberi féceszből állítottam elő. Mindkét esetben vegyes táplálkozású, egészséges egyén bélását dolgoztam

2. táblázat  
Különböző eredetű huminsavak hamu- és víztartalma

A huminsav eredete	Hamu-tartalom %	Víz-tartalom %
Marhafécesz .....	1,92	3,22
Komposzt .....	10,95	22,00
Emberi fécesz hidegen extrahálva .....	0,50	8,54
Emberi fécesz melegen extrahálva .....	0,55	7,90

fel. A különböző eredetű és különféleképpen fel dolgozott fécesz-huminsavak elemi összetétele nagymértékben hasonló.

Emberi ürülékből a fécesz-huminsavak elő állítása meglehetősen nehéz preparatív feladat. Nagyon lassú a szűrés, mert a koloidális részecskék eltömik a szűrőt, ezen üveggyapotnak a szűrőre való rétegezésével segíthetünk.

A kivonási folyamat szintén nagyon lassú folyamat. Élettani vizsgálatokhoz viszont szériakísérletekre van szükség, aminek keresztülvitele így igen nagy nehézségekbe ütközik.

Az általam alkalmazott eljárásban elsősorban az a cél vezérelt, hogy olyan módszert dolgozzak ki, mely széria vizsgálatok elvégzését is lehetővé teszi.

Így a töményebb, az 1%-os NaOH-val való kivonást is azért alkalmaztam, ugyanis Nehring és Schiömann [4] vizsgálatai szerint az állati fécesz-huminsavak nem voltak érzékenyek ilyen töménységű alkalilúggal szemben. Kísérleteimben az 1%-os NaOH-val több órai forralást is megpróbáltam, így lényegesen emelni tudtam a kitermelést, de a nyert fécesz-huminsav összetétele úgy látszik, nem változott meg (lásd I. és 2. táblázatban a kétféle módszerrel nyert értékeket).

A forró alkoholos előkezelés szintén a preparatív munka megkönnyítését célozta, mert sok anyagot kioldott (valószínűleg a polimerizáció alacsonyabb fokán álló huminsavakat is), és így meggyorsította a huminsavak kinyerését és nagyobb kitermelést is biztosított.

Az elemi összetétel vizsgálata a Nagynyomású Kísérleti Intézet Szerves Osztályán történt. Elkészítésükért Kocsis Éva kutatómérnöknek ezúton fejezem ki köszönetemet.

#### Összefoglalás

Emberi bélsárból elsőnek sikerült huminsavat előállítanom. Vörösesbarna, alkoholban, acetilbromidban oldhatatlan amorfor, szárazanyagra

számítva mintegy 20%-os kitermeléssel állítható elő. A fécesz-huminsav élettani szerepe figyelemre méltó: kationcserélő és koloidális vízmegkötő-képességénél fogva a vastagbélben lejátszódó folyamatokban valószínűleg jelentős tényező. Képződési folyamatát további kutatásokkal kell tisztázni. Ciksemben közléseszek szériában is alkalmazható gravimetriás nyers fécesz-huminsav meghatározási módszert, továbbá két eljárást a készítmények előtisztítására; az egyiknél forró alkoholos, a másiknál hideg sósavas kezeléssel állítható elő a preparátum. Közöltem termelési adatokat és a kétféle módon nyert készítmények elemi összetételének táblázatos összehasonlítását is.

Érkezett: 1957. április 23.

BÉRES TIBOR

#### Irodalom

- [1] Agde, G., Schürenberg, H. & Jodl, R.: Braunkohle 41. 65, 217, 401. 1942.
- [2] Drozdova, T. V.: Pochvovedenie. 83. 1955.
- [3] Heupke, W.: Die Faeces der Menschen. 2. kiad. Steinkopff. Dresden. 1943.
- [4] Nehring, K. & Schiömann, R.: Z. Pflernähr. Düng. 57. 193. 1952.
- [5] Odén, S.: Kolloidchem. Beihefte. 11. 75. 1919.
- [6] Scheffer, F., Plothe, O. & Welle, E.: Landw. Forsch. 1. 86. 1950.
- [7] Siegel, O.: Bodenkunde u. Pflernähr. 18. 168. 1940.
- [8] Terres, E.: Neues Verfahren zur Torfedlung B. W. K. III. 410. 1951.
- [9] Ubaldini, I.: Brennstoff—Chem. 18. 273. 1937.